

CHAPITRE 4Deuxieme Principe - Entropie1 Nécessité d'un deuxième principe

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie permet de faire le bilan d'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Mais, ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes.

*exple.:* sens des réactions chimiques ou des transformations naturelles, ou le transfert spontané de la chaleur du chaud vers le froid

Le premier principe par son bilan n'exclut pas le transfert de la chaleur du froid vers le chaud (ce qui est impossible) et il n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

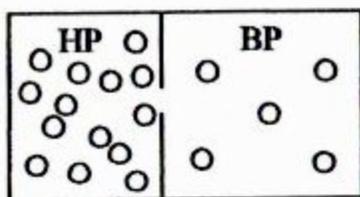
Il faut donc introduire un deuxième principe dit aussi principe d'évolution, déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes. Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite entropie  $S$  qui décrit le comportement des systèmes par la maximalisation de leur entropie:

- l'entropie  $S$  d'un système croît si le système tend vers son équilibre : d'où  $\Delta S > 0$
- l'entropie  $S$  est maximum si le système est à l'équilibre

2 Transformations Irréversibles

Certaines transformations naturelles sont irréversibles: elles n'évoluent que dans un seul sens.

-ex.1: la détente d'un gaz, caractérisée par:



- l'écoulement brusque du gaz d'une HP  $\Rightarrow$  BP
- la détente est spontanée et irréversible

Fig. 6.1: Détente irréversible d'un gaz

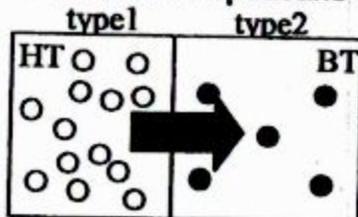
On remarque que:

- l'état initial 1 (les deux gaz séparés par un cloison) est relativement ordonné, car presque toutes les molécules sont concentrées du côté HP: cet état est hautement instable

- dans l'état final 2, en perçant un trou dans la cloison, un grand nombre de molécules passent du côté BP jusqu'à l'état d'équilibre caractérisé par une répartition homogène des molécules des deux côtés

Cet état final 2 est plus **désordonné** (mélange homogène) et surtout cet état est **stable**.

-ex.2: le **transfert spontané de la chaleur**, caractérisé par:



- l'écoulement de la chaleur des HT  $\Rightarrow$  BT
- ce transfert est spontané et irréversible

Fig. 6.2: Transfert de chaleur

- dans l'état initial 1 (cloison en place), les molécules les plus agitées (type1) sont situées du côté gauche et les molécules moins agitées (type2) du côté droit: ceci correspond à un certain ordre où les molécules type(1) sont séparées des molécules type(2): c'est un état hors-équilibre
- dans l'état final 2 (cloison enlevée), les molécules plus chaudes (type1) diffusent vers la gauche et communiquent par chocs une partie de leur énergie aux molécules plus froides (type2), pour atteindre finalement un état d'équilibre où les deux régions sont à la même température

Dans cet état final d'équilibre, les molécules ont en moyenne même énergie cinétique et le système est caractérisé par un **plus grand désordre**.

-ex3: une **roue de voiture** en mouvement est freinée progressivement jusqu'à son arrêt, avec comme résultat un échauffement des freins et de la jante

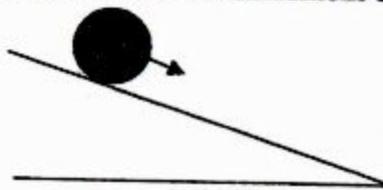


Fig. 6.3: Freinage d'une roue

- jamais, on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée par le freinage et remonter la pente

\* Ces **processus naturels** sont **irréversibles** et respectent le premier principe (énergie conservée), comme d'ailleurs les processus inverses qui sont impossibles. Le premier principe n'exclut donc pas ces transformations inverses : mais, il n'explique pas leur sens privilégié et leur donc leur irréversibilité.

On a vu dans les deux exemples précédents que les **systèmes évoluent vers un plus grand désordre** pour atteindre un état final stable ou état d'équilibre :

⇒ les transformations irréversibles sont spontanées et elles satisfont à la règle d'augmentation de l'entropie des systèmes, qui prend sa valeur maximale à l'équilibre.

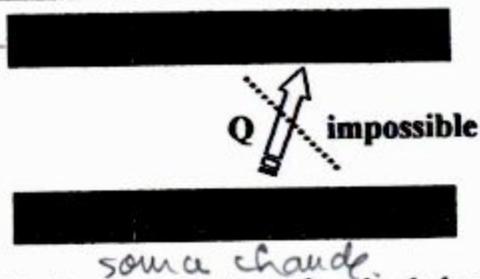
\* Le premier principe considère toutes les transformations comme également possibles: il ne tient pas compte du caractère irréversible d'une transformation et ne se prononce pas sur la notion d'irréversibilité des transformations spontanées. Il exclut le mouvement perpétuel de premier espèce c.à.d qu'on ne peut indéfiniment fournir de l'énergie sous une certaine forme sans en consommer ailleurs sous une autre forme.

\* Le deuxième principe va définir le sens privilégié suivant lequel les transformations peuvent se dérouler et préciser les conditions d'équilibre du système. C'est un postulat basé sur des observations expérimentales.

### 3 Postulats d'irréversibilité

La thermodynamique classique ne cherche pas à expliquer le sens privilégié des transformations naturelles ou spontanées, mais elle postule simplement l'irréversibilité de ces transformations observées expérimentalement.

#### ◆ Enoncé de Clausius (dédit de l'exemple 1)

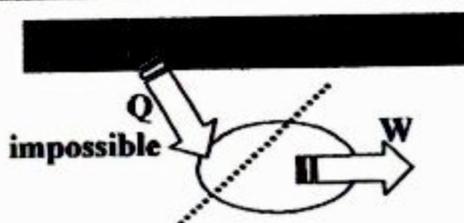


Une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide (BT) vers une source chaude (HT)

Fig. 6.4: Processus de transfert de chaleur impossible

\* Si l'interdiction de Clausius n'existait pas, on pourrait alors extraire p.ex sans dépense d'énergie l'énergie calorifique des océans, des fleuves ou de l'air pour faire bouillir de l'eau et ainsi faire fonctionner gratuitement des turbines à vapeur pour disposer d'énergie mécanique et électrique gratuite !!!

#### ◆ Enoncé de Kelvin (dédit de l'exemple 3)



Il est impossible de prélever une quantité de chaleur  $Q$  d'une source d'énergie et de la transformer intégralement en travail

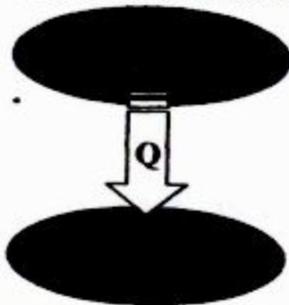
Fig. 6.5: Production de travail impossible

\* Sans cette impossibilité, on pourrait construire un moteur qui pomperait de la chaleur d'une source (océan) et de la transformer complètement en travail pour faire avancer un navire !!!

#### 4 Énoncé mathématique du deuxième principe

Compte tenu des deux postulats de Clausius et de Kelvin, imaginons un cycle de transformations au cours duquel :

- une machine prélève de la chaleur  $Q$  à source à la température  $T_2 < T_1$  et la cède intégralement à une source à la température  $T_1$
- comme  $T_2 < T_1$ , ce transfert de chaleur est impossible d'après l'énoncé de Clausius et ce cycle est donc irréalisable dans la pratique



- le bilan d'énergie de cette machine s'écrit:
- $\sum dQ/T = Q/T_2 - Q/T_1 > 0$  car  $T_1 > T_2$   
(le syst reçoit  $Q$  de la source  $T_2$  et la restitue à  $T_1$ )

Fig. 6.6 : Cycle imaginaire d'une machine fictive

Étant donné que le processus précédent est impossible (selon Clausius), on en déduit que pour un cycle réel d'une machine, il faut donc que :

$$\sum dQ/T \leq 0 \quad 6.1)$$

- le signe égal (=) valant pour un cycle réversible
- l'inégalité (<) valant pour un cycle irréversible

**inégalité de Clausius**

La relation 6.1) est l'énoncé mathématique du deuxième principe déduit des postulats d'irréversibilité.

#### Énoncé du deuxième principe

A tous système thermodynamique est associé une fonction d'état notée  $S$ , appelée entropie. L'entropie d'un système isolé évoluant d'une manière irréversible, croit jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre. Si cette évolution est réversible, l'entropie reste constante.

En réalité un tel système est toujours le siège d'évolutions irréversible qui créent de l'entropie :

$$\Delta S_{\text{sys iso}} = S_{\text{créé}} > 0$$

Cette création d'entropie traduit le sens d'évolution temporelle du système.

L'entropie est une fonction d'état sa variation est indépendante du chemin suivi lors d'une évolution, c'est une grandeur extensive :  $\Delta S_{\text{sys}} = S_f - S_i$

### 5 La fonction entropie

#### 1 Température thermodynamique

Pour une transformation élémentaire appliquons les deux principes (système isolé, transformation est irréversible).

$$dU=0 \quad (1) \quad dU_1+dU_2=0 \quad dU_2=-dU_1$$

$$dS=\delta S_{\text{créée}} > 0 \quad (2) \quad dS_1+dS_2 > 0 \quad dS_2 > -dS_1$$

supposons que  $dU_2 > 0$  c'est-à-dire la chaleur s'est écoulée de  $\Sigma_1$  à  $\Sigma_2$ , les relations 1 et 2 conduisent :

$$(3) \quad dU_1/dS_1 > dU_2/dS_2$$

la relation (3) issue des deux principes constitue le critère d'évolution de l'ensemble  $\Sigma_1 + \Sigma_2$ , expérimentalement nous savons que l'échange se fera de manière irréversible de  $\Sigma_1$  vers  $\Sigma_2$ , car  $T_{1i} > T_{2i}$ .

Soit  $T_1$  et  $T_2$  les températures des deux systèmes à l'instant  $t$  de la transformation alors :  $T_1 > T_2$  (4)  
Les relations (3) et (4) sont équivalentes pour décrire l'évolution du système.  $dU/dS$  a donc les propriétés d'une température. donc on définit la température thermodynamique par l'expression :

$$1/T_{\text{therm}} = (dS/dU)_v \quad \text{et} \quad T_{\text{therm}} = T_{\text{abs}} = T \quad \text{unité de } S \text{ J.K}^{-1}$$

#### 2 Pression thermodynamique

la différentielle de  $S(U, V)$   $U, V$  indépendante.

$$dS = \partial S / \partial U|_v \cdot dU + \partial S / \partial V|_u \cdot dV$$

le premier terme de  $dS$  s'identifie à la température, le second s'exprime en  $\text{Pa.K}^{-1}$ , nous posons par définition de la pression thermodynamique :

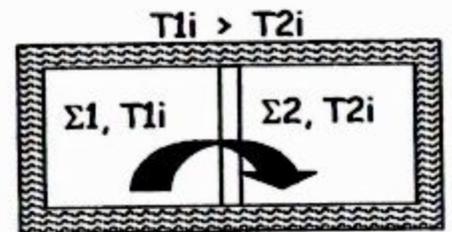
$$P_{\text{therm}}/T = (dS/dV)_u \quad \text{et} \quad P_{\text{therm}} = P$$

#### 3 Identité thermodynamique

dans un système fermé d'équation  $f(P, V, T) = 0$ , les résultats peuvent être groupés dans l'expression suivante appelée identité thermodynamique.

l'identité thermodynamique liant les différentielles de l'énergie interne  $U$  et de l'entropie  $S$  pour un système fermé régi par une équation d'état  $f(P, T, V) = 0$ , a pour expression :

$$dS = dU/T + (P/T) \cdot dV \quad \text{ou} \quad dU = TdS - PdV$$



$\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  syst fermés, en contact thermique, l'ensemble est thermiquement isolé

Rq : la différentielle de H s'écrit aussi :

$$dH = TdS + VdP$$

**Transformations infinitésimale réversibles (1<sup>er</sup> façon)**

Un système fermé d'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ , reçoit au cours d'une T.I.R de l'énergie thermique  $\delta Q$  et du travail  $\delta W$ . L'identité thermodynamique s'écrit :  $dU = T.dS - PdV$

Le 1<sup>er</sup> principe s'écrit  $dU = \delta Q + \delta W$  avec  $\delta W_{\text{rév}} = -PdV$  pour une évolution réversible, ce qui donne l'expression de la variation d'entropie lors d'une T.I.R  $dS = \delta Q_{\text{rév}}/T$

Pour un système fermé décrit par l'équation d'état  $f(T, P, V) = 0$  la variation de l'entropie au cours d'une transformation infinitésimale réversible  $dS = \delta Q_{\text{rév}}/T$

### Fonction caractéristique

La fonction  $S(u, v)$  possède une propriété très importante que nous admettrons.

La connaissance de l'expression de  $S(u, v)$  suffit de décrire complètement le système fermé étudié

### Entropie d'un gaz parfait

#### Expression différentielle de l'entropie - variation d'entropie

Appliquons l'identité thermodynamique à une masse de  $n$  mole de gaz parfait, nous obtenons l'expression de  $dS$  pour les trois couples de variables  $(T, V)$ ,  $(T, P)$  et  $(P, V)$ .

Pour un gaz parfait on a  $dU = nC_v.dT$  avec  $C_v = R/(\gamma - 1)$ .

Expression différentielle pour un gaz parfait :

$$dS = nR.[1/(\gamma - 1). dT/T + dV/V] \quad (1) \quad \gamma \text{ est supposé cte}$$

$$dS = nR.[\gamma/(\gamma - 1). dT/T - dP/P] \quad (2) \quad \text{pour un gaz parfait}$$

$$dS = nR/(\gamma - 1).[dP/P + \gamma dV/V] \quad (3)$$

Loi de Laplace : pour une transformation isentropique (adiabatique réversible) ( $dS = 0$ )

on a : (3)  $\Rightarrow dP/P + \gamma dV/V = 0 \Rightarrow d \ln(PV^\gamma) = 0 \Rightarrow PV^\gamma = \text{cte}$

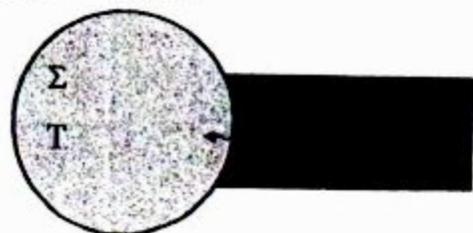
Un gaz parfait, au cours d'une transformation isentropique suit la loi de Laplace :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$$

### Bilan entropique du système

D'après le second principe :

$T < T_0$  alors  $\delta Q > 0$  soit  $1/T_0 < 1/T \Rightarrow \delta Q/T_0 < \delta Q/T$



$T > T_0$  alors  $\delta Q < 0$  soit  $1/T_0 > 1/T \Rightarrow \delta Q/T_0 < \delta Q/T$

On peut affirmer alors que dans tous les cas :

$$dS = \delta S_e + \delta S_i > \delta Q/T > \delta Q/T_0$$

par intégration on a :  $\Delta S > Q/T_0$

Enfin si le système échange de la chaleur avec plusieurs sources on écrira alors :

$$\Delta S > \sum Q_i/T_i$$

Si on utilise ce résultat pour un cycle il vient :

$$\sum Q_i/T_i < 0 \quad \text{" Inégalité de clausius "}$$

Enfin si on dispose d'une infinité de sources des températures étagées de  $T_1$  à  $T_2$  ou obtiendra :

$$\Delta S \geq \int_{T_1}^{T_2} \delta Q/T$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \delta Q/T \leq 0 \quad \text{pour un cycle}$$

l'égalité étant satisfaite que pour des transformations réversibles .

### Transformations réversibles(2ème façon)

L'équation 6.1) va nous permettre de définir une nouvelle fonction d'état du système, appelée entropie  $S$ . Considérons un cycle thermodynamique formé de deux transformations réversibles: la somme de l'expression 6.1) peut alors être remplacée par une intégrale.

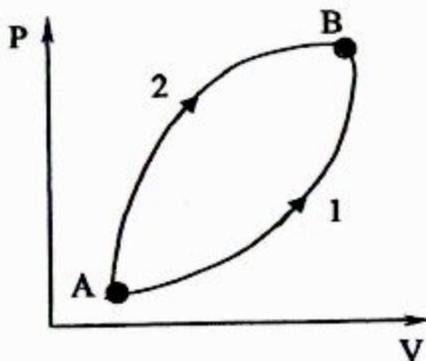


Fig. 6.6: Cycle réversible

$$\oint dQ/T = 0$$

$$\int_{AB} dQ(1)/T + \int_{BA} dQ(2)/T = 0$$

finalement, on a

$$\int_{AB} dQ(1)/T = \int_{AB} dQ(2)/T \quad 6.3)$$

De la relation 6.3, on déduit que l'intégrale pour une transformation réversible  $\int_{AB} dQ_{rev}/T$ :

- ne dépend que des états initial et final
- c.à.d qu'elle ne dépend pas du chemin suivi

Cette intégrale peut donc être considérée comme résultant de la variation d'une grandeur  $S$ , appelée entropie, définie par :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{AB} dS = \int_{AB} dQ_{\text{rev}}/T \quad (6.4)$$

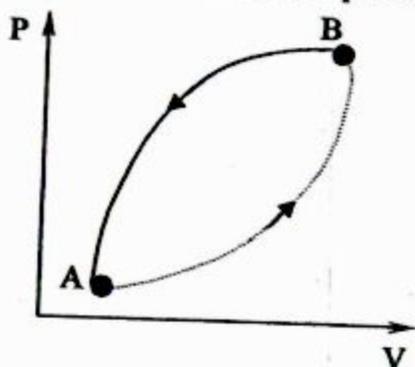
et par conséquent

$$dS = dQ_{\text{rev}}/T \quad (6.5)$$

où  $dS$  est une différentielle exacte et donc l'entropie  $S$  est une fonction d'état

### Transformations irréversibles

Considérons le cycle irréversible formée d'une transformation réversible  $AB$  et d'une transformation irréversible  $BA$ . D'après la relation 6.1) on a alors:



$$\sum dQ/T < 0$$

$$\text{soit, } \sum_{AB} dQ/T - \int_{AB} dQ_{\text{rev}}/T < 0$$

finalement, pour une transformation irréversible, on a:

$$\sum_{AB} dQ/T < S_B - S_A \quad (6.6)$$

$$\text{c.à.d, } \Delta S > \sum_{AB} dQ/T \text{ ou } dS > dQ_{\text{irr}}/T \quad (6.7)$$

pour une transformation irréversible élémentaire, on a donc:

$$dS = dQ_{\text{irr}}/T + \sigma \quad (6.8)$$

où  $\sigma$  est une source d'entropie caractérisant l'irréversibilité de la transformation: il y a création d'entropie.

### Cas général: deuxième principe

$$\text{La relation } dS = dQ_{\text{irr}}/T + \sigma$$

est l'énoncé le plus général du deuxième principe, avec  $\sigma = 0$  pour une transformation réversible et  $\sigma \neq 0$  pour une transformation irréversible.

" La variation d'entropie d'un système thermodynamique ne peut être que positive ou nulle "

#### Remarque:

La différentielle  $dS$  est une différentielle totale exacte, alors que  $dQ$  n'est pas une différentielle exacte: le facteur  $1/T$  appliqué à la forme différentielle  $dQ$  la transforme donc en différentielle totale exacte. On dit que  $1/T$  est un facteur intégrant de la forme différentielle  $dQ$ .

#### Cas particuliers

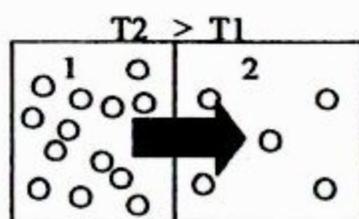
a) Système isolé: dans un système isolé (adiabate et fermé) on a  $dQ = 0$  et donc  $dS = 0$ .

" L'entropie d'un système isolé ne peut donc qu'augmenter ou rester constante "

### b) Transfert spontané de chaleur

Soit un système isolé séparé en deux compartiments (à température différente  $T_2 > T_1$ ) par une cloison isolante (adiabatique). Si on enlève la cloison, dans quel sens va s'écouler la chaleur?

Supposons qu'une quantité de chaleur  $dQ$  passe du compartiment 1 vers le compartiment 2 et déterminons le signe de  $dQ$ :



$$\text{on a, } dS_1 = dQ/T_1 \text{ et } dS_2 = dQ/T_2$$

Fig. 6.7: Transfert de chaleur dans un système isolé

et la variation totale d'entropie du système isolé est donc:  $dS = dQ/(1/T_1 - 1/T_2)$

or, pour un système isolé  $dS > 0$  et comme  $T_2 > T_1$ , il en résulte que  $dQ > 0$ : c.à.d que le compartiment 2 reçoit bien de la chaleur.

Le deuxième principe explique donc le sens privilégié et irréversible de l'écoulement de la chaleur des hautes températures vers les basses températures.

Ce processus irréversible de transfert de chaleur se poursuivra jusqu'à l'égalité des températures dans les deux compartiments: alors, l'entropie du système isolé sera maximale et on aura atteint un état d'équilibre.

### 6 Interprétation statistique du deuxième principe

Le deuxième principe est étroitement lié à la notion de désordre. Ceci est bien illustré par l'exemple précédent du transfert de chaleur entre deux compartiments à température différente : où l'augmentation d'entropie du système isolé pour atteindre son état final d'équilibre correspond bien à la tendance naturelle de système à augmenter son désordre. En effet, dans l'état final les molécules du gaz sont bien mélangées et réparties de façon homogène et aléatoire dans toute l'enceinte: on a alors atteint un désordre maximum.

Or dans ce gaz, l'état macroscopique du gaz résulte d'un grand nombre d'états microscopiques caractérisés par des positions et vitesses individuelles des molécules différentes. Le but de la thermodynamique statistique est d'exprimer l'état microscopique au moyen des états microscopiques à partir des lois de la statistique:

- la probabilité thermodynamique  $W$  d'un état macroscopique est le nombre des états microscopiques possibles du système déduit à partir de l'analyse combinatoire

- un système aura toujours tendance à évoluer dans le sens de la plus grande probabilité thermodynamique  $W$
- il existe une corrélation entre la probabilité  $W$  et l'entropie exprimée par  $S = k \ln W$

Comme la probabilité thermodynamique  $W$  est l'expression du désordre moléculaire, on peut donc dire que l'entropie  $S$  est une mesure du désordre moléculaire.

Une transformation **irréversible** correspond alors au passage d'un état macroscopique à un autre état macroscopique dont la probabilité  $W$  est plus grande.

Une transformation **réversible** correspond par contre au passage à un état macroscopique dont la probabilité thermodynamique  $W$  est égale.

### 7 Conséquences du deuxième principe

L'énoncé général du deuxième principe contient implicitement tous les énoncés classiques basés sur les cycles **monothermes** (énoncés de Clausius et Kelvin précédents) ou basée sur les cycles **dithermes** (cycle de Carnot). Un cycle monotherme ne fait intervenir des échanges d'énergie ( $Q, W$ ) qu'avec une seule source de chaleur.

Puisqu'il est impossible d'après ce deuxième principe de prélever de la chaleur d'une seule source de chaleur et de la transformer intégralement en travail, une machine thermodynamique doit donc **nécessairement fonctionner** entre au moins **deux sources de chaleur** :

- la transformation de chaleur en travail ( $Q \rightarrow W$ ) à partir d'une **source chaude** n'est donc possible qu'à la condition de **rejeter** une partie de la chaleur à une autre **source froide** (cycle ditherme).

- cette chaleur rejetée est donc perdue et influera sur les performances de la machine thermique: d'où la notion de rendement thermique. A partir de ce schéma à deux sources (une source chaude ou froide), on définit **deux types de machines thermiques**: les machines thermo-dynamiques TD et les machines dynamo-thermiques DT, dont le principe de fonctionnement est illustré sur les Fig. 6.8 et 6.9.

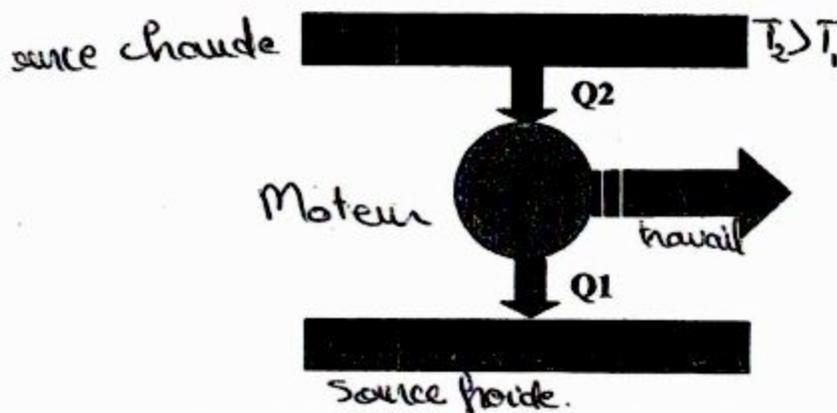
Machines thermo-dynamiques

Fig. 6.8: Machines thermodynamiques TD

1<sup>er</sup> principe :  $Q_2 = W + Q_1$ 2<sup>e</sup> principe : notion de rendement

$$\eta = \frac{W_{\text{fourni}}}{Q_{\text{prélevée}}} = \frac{(Q_2 - Q_1)}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

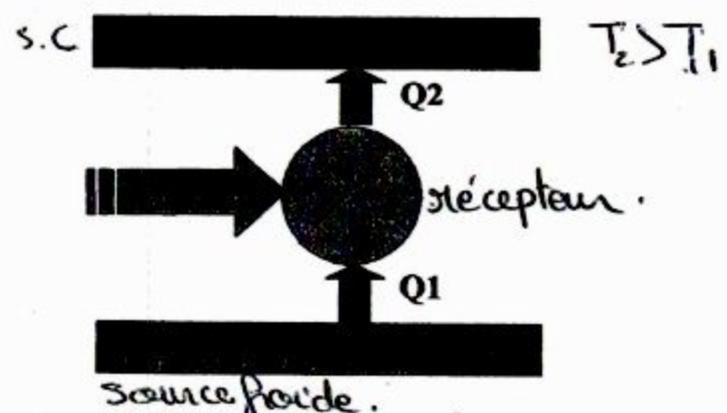
transformant de la chaleur en travail ( $Q \rightarrow W$ )Machines dynamo-thermiques

Fig. 6.9: Machines dynamo-thermiques DT

1<sup>er</sup> principe:  $Q_2 = W + Q_1$ 2<sup>e</sup> principe: notion de coefficient de

$$\text{performance } \eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{(Q_2 - Q_1)} > 1$$

transformant du travail en chaleur ( $W \rightarrow Q$ )

Les machines thermodynamiques sont des machines thermiques produisant du travail (machines motrices), c'est le cas :

- des machines à vapeur (locomotives à vapeur, bateaux à vapeur...)
- des moteurs à combustion à essence ou diesel
- des centrales thermiques ou nucléaires (production d'électricité)

Les machines dynamo-thermiques sont par contre des machines de transfert de chaleur,

exemple :

- les machines frigorifiques ou les pompes à chaleur
- les liquéfacteurs de gaz

Cycle de Carnot

Un cycle de Carnot est un cycle ditherme moteur réversible (Fig.6.10):

- évoluant entre deux sources de température  $T_2$  et  $T_1$  (avec  $T_2 > T_1$ )
- formé de deux transformations isothermes (AB et CD) et de deux transformations isentropes (BC et DA)

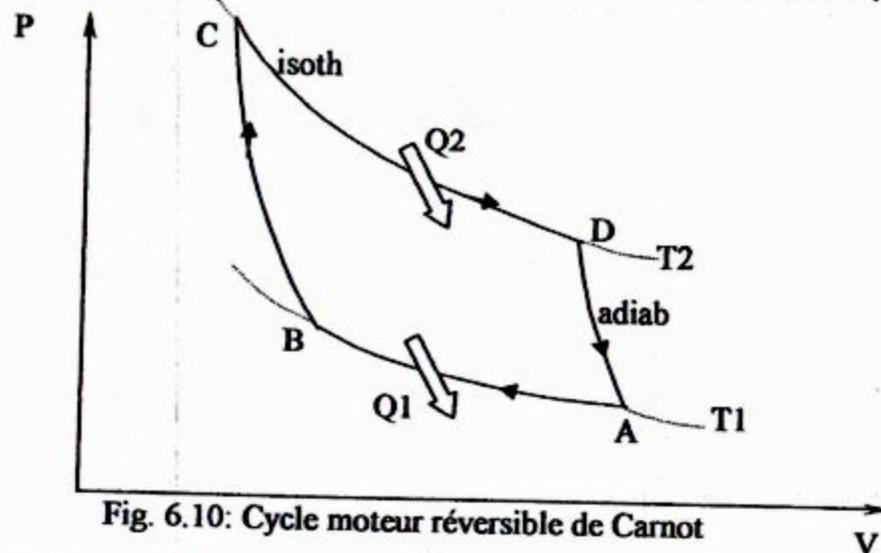


Fig. 6.10: Cycle moteur réversible de Carnot

On réalise un tel moteur en enfermant une certaine masse  $m$  de gaz dans un cylindre fermé par un piston coulissant sans frottement. Au cours de ce cycle ABCDA, le gaz revient à son état initial après avoir :

- reçu une quantité de chaleur  $Q_2$  à la température  $T_2$
- fourni une quantité de chaleur  $Q_1$  à la température  $T_1$
- fourni un certain travail  $W$

L'énergie interne ne changeant pas au cours d'un cycle  $\Delta U = U_A - U_A = 0$ , on a d'après le premier principe:

$$\Delta U = Q_2 + Q_1 + W = 0 \text{ avec } |W| = Q_2 - |Q_1| \quad (6.9)$$

Le rendement  $r$  du cycle de Carnot est alors défini par :

$$r = |W| / Q_2 = (Q_2 - |Q_1|) / Q_2 = 1 - |Q_1| / Q_2 \quad (6.10)$$

\* On démontre que le cycle de Carnot est le cycle qui a le **rendement maximum**, aucun autre cycle d'une machine thermodynamique ne peut avoir un rendement plus grand.

Le cycle de Carnot est un cycle **idéal** et c'est pour cette raison que tous les autres cycles réels sont comparés au cycle de Carnot qui sert ainsi de référence.

On définit ainsi l'**efficacité**  $\varepsilon$  d'un cycle quelconque comme le rapport du rendement de ce cycle au rendement de Carnot :

$$\text{efficacité d'un cycle: } \varepsilon = r / r_c \text{ (avec } 0 < \varepsilon < 1)$$

$$r_c > r$$

### Température absolue

On montre que dans un cycle de Carnot:  $Q_2/T_2 + Q_1/T_1 = 0$  (6.11)

soit en valeur absolue, on a :  $Q_2 / |Q_1| = T_2 / T_1$

et par conséquent, le rendement du cycle de Carnot s'exprime simplement en fonction des températures des deux sources :

$$r = 1 - T_2/T_1 \quad (6.12)$$

La relation 6.12 devient alors une **définition de la température absolue** et puisque cette relation définit seulement le rapport des deux températures, il est nécessaire de fixer une origine de température (le point triple de l'eau). Dans l'échelle absolue de Kelvin, la température du point triple de l'eau est 273,16 K.

### 8 Calcul des variations d'entropie

D'après la formule de définition de l'entropie,  $\Delta S = S_B - S_A = \int_{AB} dS = \int_{AB} dQ/T$

- il suffira pour calculer la variation d'entropie d'un système entre deux états A et B, d'imaginer une transformation **réversible** allant de A vers B

- à 0K, les corps purs ont tous la **même entropie**  $S = 0$ , car à cette température tous les corps purs sont cristallisés et donc parfaitement ordonnés ( $W = 1$  et donc  $S = 0$ )

Au cours d'une transformation **élémentaire et réversible**, on a :  $dU = dQ + dW = dQ - pdV$

soit pour l'entropie  $dS = dQ/T = (dU + pdV)/T \quad (6.13)$

#### Transformation isochore ( $V = cte$ )

alors,  $dS = dU/T = mc_v dT/T$  soit,  $\Delta S = mc_v \ln T_2/T_1 \quad (6.14)$

#### Transformation isobare ( $p = cte$ )

alors,  $dS = (dH - Vdp)/T = mc_p dT/T$  soit,  $\Delta S = mc_p \ln T_2/T_1 \quad (6.15)$

#### Transformation isotherme ( $T = cte$ )

$dS = pdV/T = mrdV/V$  et  $\Delta S = mrl \ln V_2/V_1 \quad (6.16)$

car à  $T = cte$  et pour un gaz idéal:  $\Delta U = \Delta H = 0$

#### Transformation isentrope ( $S = cte$ ): $dS = 0$ et $S_2 = S_1$

avec,  $W_{visen} = U_2 - U_1$  et  $W_{tisen} = H_2 - H_1$

#### Transformation polytrophe

alors,  $dS = dQ/T = mc_v(n - \gamma) dT/(n - 1)T$  soit,  $\Delta S = mc_v(n - \gamma) \ln T_2/T_1 / (n - 1) \quad (6.17)$

ou,  $\Delta S = mc_p \ln T_2/T_1 - mrl \ln p_2/p_1 \quad (6.18)$



ETUSUP.com

Programmmation  
Cours  
Electricité  
Physique  
Résumés  
Analyse  
Livres  
Exercices  
Contrôles Continus  
Langues  
Thermodynamique  
Multimedia  
Economie  
Chimie Organique  
Informatique  
Optique  
Diapo  
Chimie  
Corrigés  
Algèbre  
Mathématiques  
Mécanique  
Travaux Pratiques  
Droit

et encore plus..